

004711906

WPI Acc No: 1986-215248/198633

XRAM Acc No: C86-092654

XRPX Acc No: N86-160603

Ink jet recording material - contg. hindered amine cpd., e.g.

4-benzoyloxy-2,2,6,6-tetramethyl piperidine or

2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol

Patent Assignee: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD (MITY)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 61146591	A	19860704	JP 84270234	A	19841220	198633 B
JP 92034512	B	19920608	JP 84270234	A	19841220	199227

Priority Applications (No Type Date): JP 84270234 A 19841220

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 61146591	A	9			
JP 92034512	B	9		B41M-005/00	Based on patent JP 61146591

Abstract (Basic): JP 61146591 A

Ink jet recording material contains hindered amine cpd. Amine is e.g. 4-benzoyloxy- 2,2,6,6-tetramethyl piperidine, bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-N- methylpiperidyl) sebacate, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol, etc. Pref. amine is of formula (I). In (I), R5 is H, 1-8C alkyl, benzyl, allyl, acetyl; R1, R2, R1-4 are each lower alkyl, carbonyl; A is e.g. -NH₂, -OH, =CH₂, =O, -NHCH₂CH₂CH₂OCH₃ or -NHCSSH when n = 1; A is -O-C(O)-(CH₂)_m-C(O)-O- (m = 1-14), (II), (III), (IV), or -NHCSS-M -SSCNH- (M is divalent metal atom) when n = 2; A may be polymer.

USE/ADVANTAGE - Recording material has improved water resistance and light resistance of recorded image.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 特許公報 (B2)

平4-34512

⑬ Int. Cl. 6

B 41 M 5/00

識別記号

序内整理番号

B 8305-2H

⑭ 公告 平成4年(1992)6月8日

発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録用紙

⑯ 特願 昭59-270234

⑯ 公開 昭61-146591

⑯ 出願 昭59(1984)12月20日

⑯ 昭61(1986)7月4日

⑰ 発明者 宮本 成彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑰ 発明者 山崎 岳志 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑰ 出願人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

審査官 菅野 芳男

特開 昭59-20696 (JP, A) 特開 昭58-177390 (JP, A)

特開 昭59-33176 (JP, A) 特開 昭59-96987 (JP, A)

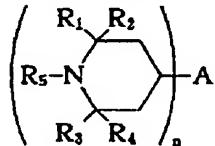
特開 昭59-198187 (JP, A) 特開 昭59-198188 (JP, A)

1

2

⑰ 特許請求の範囲

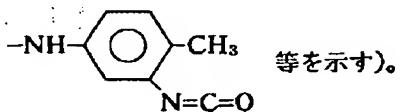
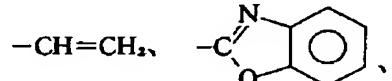
1 水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録用紙に於いて、該記録用紙が下記(I)式で示されるヒンダードアミンを分子内に1個以上持つヒンダードアミン系化合物を含有することを特徴とするインクジェット記録用紙。



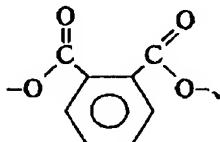
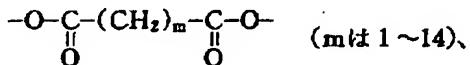
(I)

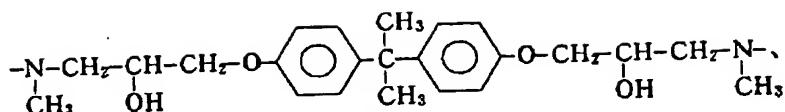
10

〔式中R₅は水素原子またはC₁～C₆のアルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基等を指し、好ましくは水素原子又はメチル基である。R₁, R₂, R₃, R₄は低級アルキル基、カルボニル基等を指し、好ましくはメチル基又はエチル基である。Aはn=1の時は-NH₂, -OH, =CH₂, =O, -R, -OR, -OCO-R, -NHCH₂CH₂CH₂OCH₃, -NHCSSH等（ここでRはアルキル基、-



またn=2の場合は





-NHCSS-M-SSCNH-(Mは2価の金属原子)等を示す。またAがポリマーであることも可能である。】

発明の詳細な説明

(A) 産業上の利用分野

本発明はインクを用いて記録する記録用紙に関するものであり、特に用紙上に記録された画像や文字の濃度が高く、吸収性及び記録画像の保存性に優れたインクジェット用記録用紙に関するものである。

(B) 従来技術及びその問題点

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録用紙に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、更に現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於いて急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印画に比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なくて済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用される記録用紙としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコーテッド紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて來た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録用紙に対してもより高度な特性が要求されるようになつた。すなわち、当該記録用紙としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく彩やかであること、インクの吸収が早くインクドットが重なつた場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が滑らかでぼやけないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵

5 抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて來た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原紙に表面加工用の塗料を湿润させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと言う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、さらに特開昭55-11829号ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。これらのコーテッド紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言つた点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録用紙に適用されるインクは水溶性染料を使った水性インクが多く、記録用紙上に形成された画像に水等がかかつた場合、染料が再び溶解して滲み出したりして記録物の価値を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特開昭55-53591号には金属の水溶性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150396号にはインクジェット記録後、該インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が、そして更に、特開昭56-58869号には水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化することによつて、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が

弱かつたり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起し染料の保存性を低下させたりして、充分な耐水性を耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

そこで、耐光性を向上させるため、例えば特開昭54-68303号、同54-85804号及び同56-18151号には、インク液中へ紫外線吸収剤を添加し例が開示されている、しかしながらこれらの紫外線吸収剤はインクの噴射安定性を低下させたり、微量添加では効果がないと云う問題がある。また別の解決策として、インクジェット記録シートの方へベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤を含有させることが特開昭57-74192号、同57-74193号及び同57-87988号で提案されているが、水に多量に溶解しないため充分な紫外線吸収の効果を出しにくく、また乳化して用いた場合等は乳化剤の影響で効果が充分に発揮出来ない。

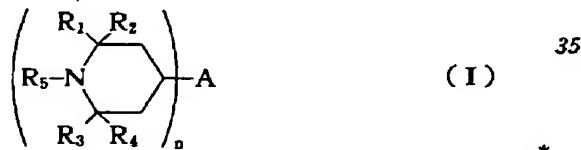
(C) 発明の目的

本発明は、前述したようなインクジェット適性を改善し、水性インク画像の耐水性及び耐光性にも優れた、特に水溶性黒色染料又は水溶性マゼンタ染料の耐光性、耐変色性を改善した記録用紙を提供することを目的とする。

(D) 発明の構成及び作用

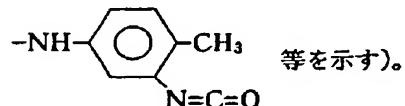
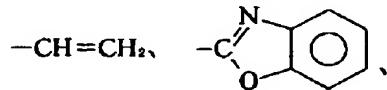
即ち、本発明は水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録画像を形成するインクジェット記録媒体において、該記録用紙がヒンダードアミン系化合物を含有するインクジェット記録用紙である。

本発明で云うヒンダードアミン系化合物とは、下記(I)式で示される、ヒンダードアミンを分子内に1個以上持つ化合物を云う。

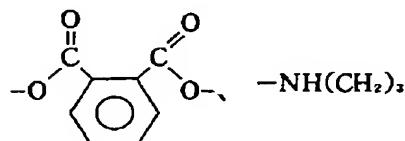
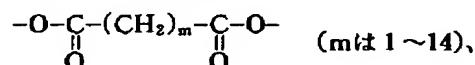


* [式中R₅は水素原子またはC₁～C₆のアルキル基、ベンジル基、アリル基、アセチル基等を指し、好ましくは水素原子又はメチル基である。R₁、R₂、R₃、R₄は低級アルキル基、カルボニル基等を指し、好ましくはメチル基又はエチル基である。Aはn=1の時は-NH₂、-OH、=CH₂、=O、-R、-OR、-OCO-R、-NHCH₂CH₂CH₂OCH₃、-NHCSSH等（ここでRはアルキル

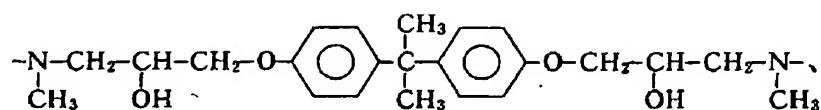
10 基、



またn=2の場合は



NH-、



-NHCSS-M-SSCNH-（Mは2価の金属原子）等を示す。またAがポリマーであることも可

能である。】

これらの一般式で示されるヒンダードアミン系

化合物としては、ビペリジン構造を有するヒンダードアミン例えは4-ベンゾイルオキシー-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-N-メチルビペリジル)セバケート、ジ-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)-2-n-ブチル-2-(3, 5-ジ-tブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-カルボニルオキシビペリジノ)-P-ジメチルベンジル、2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザ-21-オキソジスピロ〔5・1・9・19〕ヘネイコサン、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケート、ジメチルスクシネット、2-(4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジニル)(エタノール縮合物及びポリ〔(6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)イミノ)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル-(4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジニル)イミノ)-ヘキサメチレン-(4-(2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジニル)イミノ)]の如きものである。これらの内、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)マロネート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)セバケート、ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)フタレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール等が好ましく用いられる。また、これらのヒンダードアミン系化合物とヒンダードフェノール系酸化防止剤やベンゾトリアゾール系又はベンゾフェノン系紫外線吸収剤を併用することは何ら問題はない。更に記録用紙に適要するためには有機酸又は無機酸の塩としたり、水溶性基を導入したり、乳化したりして、そのまま水または適当な溶媒に溶解したりして用いることも可能である。記録用紙中の含有量はヒンダードアミン基の数として、0.001~20mmol/m²、好ましは0.005~10mmol/m²である。

本発明では前記ヒンダードアミン系化合物を含有する記録用紙の作成方法としては、パルプ繊維を離解してスラリーとして抄紙機で抄造せしめる

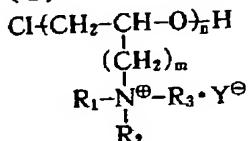
際、途中に設けたサイズプレス装置等の適当な塗工機でヒンダードアミン系化合物を溶解又は分散した塗工液を浸漬または塗布して、含有さる方法、更に適当な支持体にヒンダードアミン系化合物を含有する塗工液を通常の塗工装置を用いて塗布してヒンダードアミン系化合物を含有するインク受理層を設ける方法や、インク吸収性顔料及び接着剤等からなるインク受理層の上に溶解又は分散したヒンダードアミン系化合物を塗布する方法等がある。この場合一般に使われる塗料や顔料、接着剤及びその他の添加剤を併用することも可能である。また、画像の耐水性を付与する必要があれば、カチオン性樹脂を併用することも可能であり、本発明に於いては、耐水性、耐光性を同時に向上させるためには、むしろ、積極的に使用するのが望ましい。

本発明で使用出来る塗料あるいは、顔料としては例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等の白色顔料及び有機顔料としては、ステレン系プラスチックビグメント、アクリル系プラスチックビグメント、マイクロカブセル、尿素樹脂顔料等がある。これらの内本発明に於いては、合成無定形シリカ及び水酸化アルミニウムが好ましく用いられる。

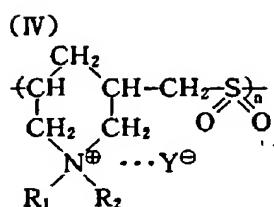
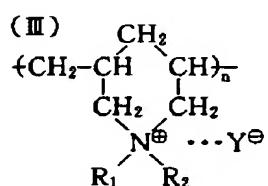
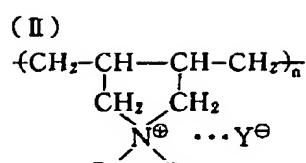
本発明で云うカチオン性樹脂は、水に溶解した時解離してカチオン性を有するモノマー、オリゴマーあるいはポリマーを指すが、好ましくは4級アンモニウム基を有し、特に好ましくは下記(I)~(VI)の一般式で表される構造を有する

35 化合物を云う。

(I)



式中R₁、R₂、R₃はアルキル基、mは1~7、nは2~10、Yは酸基を表わす。



(II) ~ (IV) の式中 R₁, R₂ は -CH₃, -CH₂, -CH₂-CH₂-OH, Y は酸基を表わす。

(V) ポリアルキレンポリアミンジシアミドアンモニウム塩縮合物

一般式 (I) で表わされる化合物は、例えばナルボリー-607(ナルコケミカル社製)あるいはポリフィックス601(昭和高分子社製)があげられる。

一般式 (II) ~ (IV) で表わされる化合物はポリジアリルアミン誘導体で、ジアリルアミン化合物の環化重合によつて得られ、パーコール1697(アライドコロイド社) Cat Floc(Calgon Corp)、PAS(日東紡績社)、ネオフィックスRPD(日華化学社製)等を挙げることが出来る。

更に一般式 (V) で表される化合物は例えばネオフィックスRP-70(日華化学社製)を挙げることが出来る。

これら一般式 (I) ~ (V) で表わされるカチオン性樹脂の含有量は通常0.1~4g/m²、好ましくは0.2~2g/m²である。

本発明で使用出来る接着剤としては、例えば、酸化鐵粉、エーテル化鐵粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のスチレン-ブタジエン共

重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エ

チレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有单重体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂、等の熱硬化成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチル

メタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2

部~120部、好ましくは5部~50部が用いられるが顔料の結着に充分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、120部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしま

うため、好ましくない。

その他の添加剤としては顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイオ剤、

耐水化剤等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルムの如きシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施した紙で、填料は含まれても、また含まれなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合はポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また、紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によつて加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受理層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱又は加圧下ロールニップ間を通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合でスーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工度は制限されることがある。

本発明で云う水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。

着色剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染色が好ましく用いられる。

例えば、直接染料としては

C.I.Direct Black 2, 4, 9, 11, 14, 17, 19, 22, 27, 32, 36, 38, 41, 48, 49, 51, 56, 62, 71, 74, 75, 77, 78, 80, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 117, 132, 146, 154, 194

C.I.Direct Yellow 1, 2, 4, 8, 11, 12, 24, 26, 27, 28, 33, 34, 39, 41, 42, 44, 48, 50, 51, 58, 72, 85, 86, 87, 88, 98, 100, 110

C.I.Direct Orange 6, 8, 10, 26, 29, 39, 41, 49, 51, 102

C.I.Direct Red 1, 2, 4, 8, 9, 11, 13, 17, 20, 23, 24, 28, 31, 33, 37, 39, 44, 46, 47, 48, 51, 59, 62, 63, 73, 75, 77, 80, 81, 83, 84, 85, 90, 94, 99, 101, 108, 110, 145, 189, 197, 220, 224, 225, 226, 227, 230

C.I.Direct Violet 1, 7, 9, 12, 35, 48, 51, 90, 94

C.I.Direct Blue 1, 2, 6, 8, 15, 22, 25, 34, 69, 70, 71, 72, 75, 76, 78, 80, 81, 82, 83, 86, 90, 98, 106, 108, 110, 120, 123, 158, 163, 165, 192, 193, 194, 195, 196, 199, 200, 201, 202, 203, 207, 218, 236, 237, 239, 246, 258

C.I.Direct Green 1, 6, 8, 28, 33, 37, 63, 64

C.I.Direct Braun 1A, 2, 6, 25, 27, 44,

58, 95, 100, 101, 106, 112, 173, 194, 195, 209, 210, 211

酸性染料としては

C.I.Acid Black 1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31, 41, 48, 52, 58, 60, 63, 94, 107, 109, 112, 118, 119, 121, 122, 131, 155, 156

C.I.Acid Yellow 1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 18, 19, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 40, 41, 42, 44, 49, 53, 55, 59, 61, 71, 72, 76, 78, 99, 111, 114, 116, 122, 135, 161, 172,

C.I.Acid Orange 7, 8, 10, 33, 56, 64

C.I.Acid Red 1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21, 26, 27, 30, 32, 34, 35, 37, 40, 42, 51, 52, 54, 57, 80, 82, 83, 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106, 108, 110, 115, 119, 129, 131, 133, 134, 135, 154, 155, 172, 176, 180, 184, 186, 187, 243, 249, 254, 256, 260, 289, 317, 318,

C.I.Acid Violet 7, 11, 15, 34, 35, 41, 43, 49, 75,

C.I.Acid Blue 1, 7, 9, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 49, 51, 53, 55, 56, 59, 62, 78, 80, 81, 83, 90, 92, 93, 102, 104, 111, 113, 117, 120, 124, 126, 145, 167, 171, 175, 183, 229, 234, 236

C.I.Acid Green 3, 12, 19, 27, 41, 9, 16, 2025

C.I.Acid Braun 4, 14

塩基性染料としては

C.I.Basic Black 2, 8

C.I.Basic Yellow 1, 2, 11, 12, 14, 21, 32, 36

35 C.I.Basic Orange 2, 15, 21, 22

C.I.Basic Red 1, 2, 9, 12, 13, 37

C.I.Basic Violet 1, 3, 7, 10, 14

C.I.Basic Blue 1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29

40 C.I.Basic Green 1, 4

C.I.Basic Braun 1, 12

反応性染料としては、

C.I.Reactive Black 1, 3, 5, 68, 12, 14

C.I.Reactive Yellow 1, 2, 3, 13, 14, 15,

17
 C.I.Reactive Orange 2, 5, 7, 16, 20, 24
 C.I.Reactive Red 6, 7, 11, 12, 15, 17,
 21, 23, 24, 35, 36, 42, 63, 66
 C.I.Reactive Violet 2, 4, 5, 8, 9
 C.I.Reactive Blue 2, 5, 7, 12, 13, 14,
 15, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37,
 38, 40, 41, 71
 C.I.Reactive Green 5, 7,
 C.I.Reactive Braun 1, 7, 16
 更に食品用色素としては
 C.I.Food Black 2
 C.I.Food Yellow 3, 4, 5
 C.I.Food Red 2, 3, 7, 9, 14, 52, 87,
 92, 94, 102, 104, 105, 106
 C.I.Food Violet 2
 C.I.Food Blue 1, 2
 C.I.Food Green 2, 3
 などが挙げられる。

また水性インクの液媒体としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロビルアルコール、イソブロビルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレン

グリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

その他の添加剤としては例えばpH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明により、ヒンダードアミン系化合物を含有させた記録用紙に、水溶性染料を含有する水性インクを用いて記録すると画像の耐光性が向上する。その理由は定かではないが染料の褪色や変色は紫外線等によって染料分子上に発生するラジカルによって起ることが考えられ、ヒンダードアミン系化合物はこの発生したラジカルをトラップして安定化するため、染料の分解が抑制されるのではないかと考えられる。

インクジェット適性の測定は下記の方法によつた。

耐光性はキャノン性インクジェットプリンター(A-1210)を用いて、C, M, Y, Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について、キセノンフェードメーター(スガ試験機㈱社製、FAL-25X-HCL型)で40°C, 60%、照度60w/m²で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定し、照射後の色濃度を照射前の色濃度で除した値の百分率を耐光性(残存率)として示した。また変褪色は、この時の黒印画部の赤変化の程度を肉眼判定した。

耐水性は同じキャノン製インクジェットプリンターを用いて、C, M, Y, Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について30°Cの流水に3分間浸漬し、浸漬前後の濃度をマクベスデンシトメーターRD514で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の値とした。数値が高い程耐水性が良好である。

インク吸収速度は、シャープ製又はキャノン製インクジェットプリンターを用いて、赤印字(マゼンタ+イエロー)のベタ印字直後(約1秒後)に紙送りして、ペーパー抑えロール又は指等に接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。

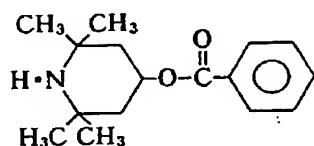
(E) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味す

る。

実施例 1

沪水度350mJcsfのLBKP70部及び沪水度400mJcsfのNBKP30部からなるバルブスラリーに重質炭酸カルシウム18部、カチオン澱粉1部及びアニオン性高分子量歩留り向上剤0.01部を添加して長網抄紙機で坪量68g/m²の紙を抄造した。抄紙機の途中に設けたサイズプレス装置で、ポリビニルアルコール（クラレ社製 PVA 117）3部、カチオン性樹脂（日華化学社製ネオフィックスRP-70）2部及び下記構造式を持つヒンダードアミン化合物0.2部を酢酸を含む水94.8部

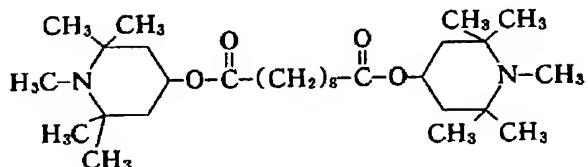


(I)

(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル-ベンゾエート)
に溶解したサイズプレス液を水込みで60g/m²付着、乾燥して常法通り仕上げ、実施例1の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

比較例 1

実施例1で用いたサイズプレス液からヒンダー*25



(ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル) セバケート)
水99部に溶解した液を前記ベース紙の表面に固型分で0.2g/m²となるよう塗布乾燥し、次いで軽くスーパーカレンダーを掛けて仕上げ、実施例2の記録用紙とした。

この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

比較例 2

実施例2で用いた塗布液をヒンダードアミン化

* ドアミン化合物を除いた他は、実施例1と全く同様にして比較例1の記録用紙を得た。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

5 実施例 2

沪水度370mJcsfのLBKP80部、沪水度400mJcsfのNBKP20部、重質炭酸カルシウム13部、カチオン澱粉1部、アルキルケンタンドイマーサイズ剤（ディックハーキュレス社製、ハーコンW）0.08部及びポリアルキレンポリアミンエピクロロヒドリン樹脂0.4部から成るスラリーから、長網抄紙機にて坪量68g/m²の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で、酸化澱粉を固型分で2g/m²付着させてコート原紙を製造した。この原紙のス

15 テキヒトサイズ度は21秒であった。

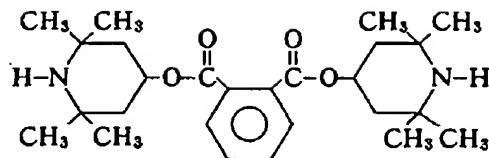
塗工液として合成シリカ（水沢化学社製、ミズカシルP-73）100部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）20部、及び消泡剤少量から成る固型分18%の液を作成し、前記コート原紙にエアナイフコーテーで固型分11g/m²となるよう塗布乾燥して、インク受理層を持つベース紙を作成した。

別に塗布液として下記構造式を持つヒンダードアミン化合物1部を酢酸を含む

合物を含まない溶媒だけの液を用いた他は、実施例2と全く同様にして、比較例2の記録用紙した。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

実施例 3~8

塗工液として合成シリカ（徳山曹達社製、ファインシールX-37）100部、ポリビニルアルコール（クラレ社製、PVA117）20部、カチオン性樹脂（昭和高分子社製ポリフィックス601）7部、下記構造式を持つ



{ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) フタレート}

ヒンダードアミン化合物を各々0.1, 0.5, 1, 2, 4, 8部及び消泡剤少量からなる固型分18%の塗工液6種を作成し、各々実施例2で用いたと同じコート原紙にエアナイフコーテーで固型分14タ/πとなるように塗布乾燥して、軽くスーパー・カレンダー掛けをして、ヒンダードアミン化合物を含有したインク受理層を持つ実施例3, 4,*

* 5, 6, 7, 8の記録用紙とした。これらの記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

10 比較例 3

実施例3で用いた塗工液からヒンダードアミン化合物を除いた他は、実施例3と全く同様にして、比較例3の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を測定した結果を表1に示す。

表 1

項目 記録用紙	インク 吸収速 度	変褪色	耐光性(%)				耐水性(%)			
			M	C	Y	Bk	M	C	Y	Bk
実施例 1	○	○	74	100	100	100	111	104	111	105
比較例 1	○	×	29	99	76	74	110	105	108	105
実施例 2	○	○	93	100	97	94	16	68	11	19
比較例 2	○	×	62	93	96	76	11	49	8	18
実施例 3	○	Ⓐ	83	100	94	92	96	100	97	96
// 4	○	○	84	100	95	94	97	100	96	97
// 5	○	○	84	100	94	94	96	101	95	95
// 6	○	○	84	100	96	95	96	100	94	96
// 7	○	○	85	100	96	95	94	100	95	95
// 8	○	○	85	100	97	95	95	102	93	95
比較例 3	○	×	71	87	85	78	95	100	83	96

(F) 発明の効果

表1から明らかなように、本発明によるヒンダードアミン系化合物を記録用紙中に含有する実施例1～8に於いては、比較例に比べ黒インク画像

の変褪色及び黒インク画像、マゼンタインク画像の耐光性が極めて優れた改良効果を示していることが認められる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)